

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-306201

(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.CI.

C08L 63/00
 C08G 59/24
 C08G 59/62
 C08K 3/10
 C08K 3/22
 C08K 3/36
 C08K 5/521
 H01L 23/29
 H01L 23/31

(21)Application number : 09-117796

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 08.05.1997

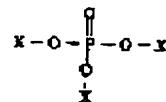
(72)Inventor : SHIMIZU TAKESHI
 TOKUNAGA ATSUTO
 TANAKA MASAYUKI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition, excellent in flame retardance, moldability, solder heat resistance and high-temperature reliability and useful for sealing semiconductors by including an epoxy resin, a curing agent, an amorphous silica and other inorganic fillers and a phosphoric ester compound therein.

SOLUTION: This composition comprises (A) an epoxy resin containing a biphenyl type epoxy resin having preferably a skeleton represented by formula I (R1 to R8 are each H or a 1-4C alkyl), (B) a curing agent which is a compound preferably represented by the formula Y-CH2-X-CH2-(Y-CH2-X-CH2)_m-Y [(m) is ≥ 0 ; X is a mono- or a bivalent aromatic group; Y is a mono- or a bivalent aromatic group having a phenol group] or a phenolalkyl resin, (C) a filler containing an amorphous silica and other inorganic fillers such as a crystalline silica or alumina and (D) a phosphoric ester compound containing a skeleton preferably represented by formula II (X is a mono- or a polyvalent aromatic group). The composition has ≥ 1.2 W/m.K heat conductivity after curing.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

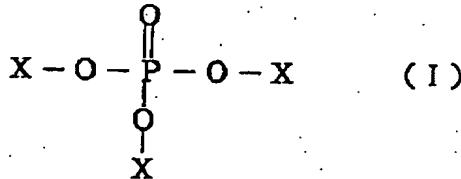
[Claim(s)]

[Claim 1] The epoxy resin constituent whose thermal conductivity after hardening an epoxy resin (A), a curing agent (B), a bulking agent (C), and a phosphoric ester compound (D) are contained as an indispensable component, a bulking agent (C) contains inorganic bulking agents other than an amorphous silica and an amorphous silica further, and is 1.2 or more W/mK.

[Claim 2] The epoxy resin constituent according to claim 1 with which the content of a bulking agent (C) is characterized by being 75 – 97% of the weight of a resin constituent.

[Claim 3] The epoxy resin constituent according to claim 1 or 2 whose phosphoric ester compound (D) is what has the frame of the following chemical formula (I).

[Formula 1]



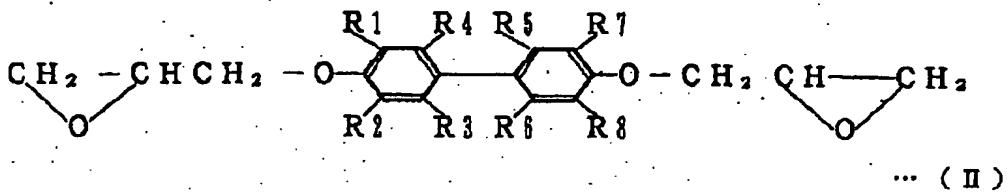
(Among a formula, even if X is the same, it may differ, and it means the aromatic series radical more than univalent.)

[Claim 4] claims 1–3 whose contents of the Lynn atom resulting from a phosphoric ester compound (D) are 0.1 – 5 % of the weight to the resinous principle except the bulking agent in an epoxy resin constituent -- an epoxy resin constituent given in either.

[Claim 5] claims 1–4 to which a bulking agent (C) uses as an indispensable component one or more sorts of particles chosen from a crystalline silica, an alumina, silicon nitride, and aluminum nitride -- an epoxy resin constituent given in either.

[Claim 6] claims 1–6 to which an epoxy resin (A) makes indispensable the biphenyl mold epoxy component which has the structure of a bottom type (II) -- an epoxy resin constituent given in either.

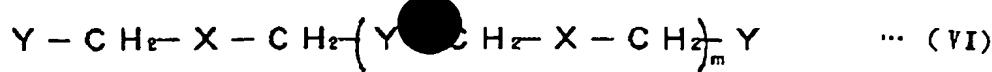
[Formula 2]



(However, R1–R8 in a formula show the alkyl group or halogen atom of a hydrogen atom and carbon numbers 1–4)

[Claim 7] claims 1–7 to which a curing agent (B) uses as an indispensable component the phenolic compound which has the structure of the following chemical formula (III) -- an epoxy resin constituent given in either.

[Formula 3]



(Univalent or divalent aromatic series radical which has the phenolic group which may differ even if the univalent or divalent aromatic series radical and Y which may differ from each other even if zero or more integers and X of m are the same in Formula VI are the same.)

[Claim 8] claims 1-7 characterized by the content of a bulking agent (C) being 85 - 95 % of the weight -- an epoxy resin constituent given in either.

[Claim 9] claims 1-8 which are the objects for the semi-conductor closures -- an epoxy resin constituent given in either.

[Claim 10] The semiconductor device to which the closure of the semiconductor device was carried out with the epoxy resin constituent according to claim 9.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-306201

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int. Cl. 6

C08L 63/00
C08G 59/24
59/62
C08K 3/10
3/22

識別記号

F I
C08L 63/00
C08G 59/24
59/62
C08K 3/10
3/22

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-117796

(22) 出願日 平成9年(1997)5月8日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 清水 健

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 徳永 淳人

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 田中 正幸

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(54) 【発明の名称】エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】難燃性に優れ、さらに信頼性、半田耐熱性に優
れた半導体装置を与える半導体封止用エポキシ樹脂組成
物の提供。

【解決手段】エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、充填
剤(C)、リン酸エステル化合物(D)を必須成分とし
て含有し、さらに充填剤(C)が非晶性シリカおよびそ
の他の無機充填剤を含有するものであって、硬化後の熱
伝導度が1.2W/mK以上である半導体封止用エポキ
シ樹脂組成物。

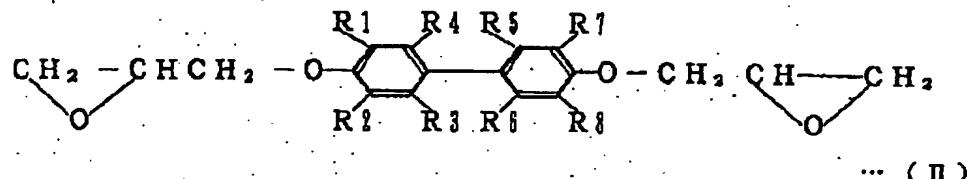
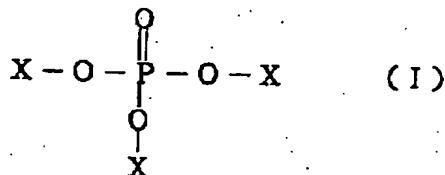
【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、充填剤(C)、リン酸エステル化合物(D)を必須成分として含有し、さらに充填剤(C)が非晶性シリカおよび非晶性シリカ以外の無機充填剤を含有するものであって、硬化後の熱伝導度が1.2W/mK以上であるエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 充填剤(C)の含有量が、樹脂組成物の75~97重量%であることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

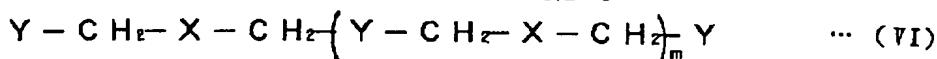
【請求項3】 リン酸エステル化合物(D)が下記化学式(I)の骨格を有するものである請求項1または2記載のエポキシ樹脂組成物。

【化1】



(ただし式中のR1~R8は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはハロゲン原子を示す)

【請求項7】 硬化剤(B)が下記化学式(III)の構



(式VIにおいてmは0以上の整数、Xは同一でも異なっていてもよい1価または2価の芳香族基、Yは同一でも異なっていてもよいフェノール基を有する1価または2価の芳香族基。)

【請求項8】 充填剤(C)の含有量が85~95重量%であることを特徴とする請求項1~7いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項9】 半導体封止用である請求項1~8いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項10】 請求項9に記載のエポキシ樹脂組成物で半導体素子が封止された半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性、信頼性および半田耐熱性に優れるエポキシ樹脂組成物、詳しくは半導体封止用エポキシ樹脂組成物および半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体装置などの電子回路部分の封止方

(式中、Xは同一でも異なっていてもよい、1価以上の芳香族基を意味する。)

【請求項4】 リン酸エステル化合物(D)に起因するリン原子の含有量が、エポキシ樹脂組成物中の充填剤を除いた樹脂成分に対して、0.1~5重量%である請求項1~3いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 充填剤(C)が、結晶性シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミニウムから選ばれた1種以上の粒子を必須成分とする請求項1~4いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 エポキシ樹脂(A)が下式(II)の構造を有するビフェニル型エポキシ成分を必須とする請求項1~6いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【化2】

造を有するフェノール化合物を必須成分とする請求項1~7いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【化3】

法としては、経済性・生産性・物性等のバランスの点からエポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤からなる封止用樹脂を用いた樹脂封止が一般的になっている。近年の半導体装置の薄型化・高密度化にしたがって、封止用樹脂に対する成形性、半田耐熱性等の要求特性も高まっている。

【0003】 さらにこれら半導体などの電子部品には、安全性確保のためUL規格により難燃性の付与が義務づけられている。よって従来の封止用樹脂には、難燃剤として臭素化工エポキシ樹脂などのハロゲン化物系難燃剤が、また難燃助剤として三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物が添加されていた。

【0004】 しかし、これら難燃剤・難燃助剤は半導体の信頼性を低下させる原因となるばかりでなく、燃焼時にハロゲンガスを発生することや、難燃剤・難燃助剤を含有する封止用樹脂の廃棄物処理問題等を抱えている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような課題に対し、発明者らは、すでに特願平7-343947号で

ン系難燃剤を添加することを提案した。

【0006】しかし従来の難燃剤・難燃助剤を使用することなく、リン系難燃剤（リン酸エステル化合物）により難燃性を確保するためには、樹脂組成物中にリン系難燃剤（リン酸エステル化合物）を大量配合する必要があり、成形性・半田耐熱性・P C B T特性寿命（電圧印加下における耐温信頼性）等については、さらに向上が要求されている。

【0007】本発明は、難燃性、成形性、半田耐熱性、高温信頼性に優れ、従来の難燃剤であるハロゲン化物系難燃剤、酸化アンチモンを含まない半導体封止用エポキシ樹脂組成物の提供を課題とするものである。

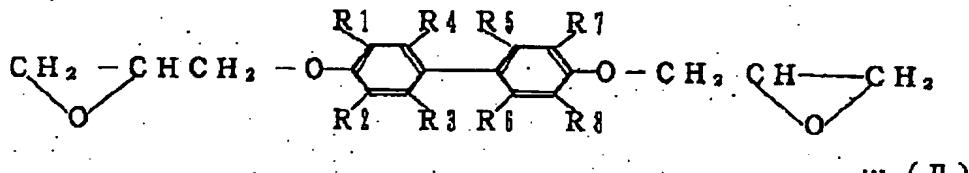
【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

1. 「エポキシ樹脂（A）、硬化剤（B）、充填剤（C）、リン酸エステル化合物（D）を必須成分として含有し、さらに充填剤（C）が非晶性シリカおよび他の無機充填剤を含有するものであって、硬化後の熱伝導度が1.2 W/mK以上であるエポキシ樹脂組成物。」

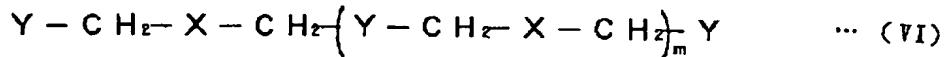
2. 「充填剤（C）の含有量が、樹脂組成物の7.5～9.7重量%であることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。」

3. 「リン酸エステル化合物（D）が下記化学式



（ただし式中のR1～R8は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはハロゲン原子を示す。）

7. 「硬化剤（B）が下記化学式（III）の構造を有



（式VIにおいてmは0以上の整数、Xは同一でも異なっていてもよい1価または2価の芳香族基、Yは同一でも異なっていてもよいフェノール基を有する1価または2価の芳香族基。）

8. 「充填剤（C）の含有量が8.5～9.5重量%であることを特徴とする前記いずれかのエポキシ樹脂組成物。」

9. 「半導体封止用である前記いずれかのエポキシ樹脂組成物。」ならびに

10. 「前記のエポキシ樹脂組成物で半導体素子が封止された半導体装置。」を提供するものである。

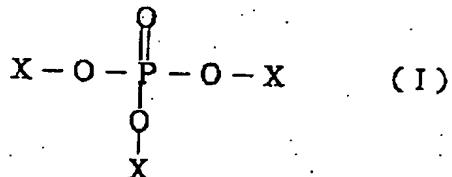
【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成を詳述する。本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

【0010】本発明のエポキシ樹脂組成物では硬化物の

（I）の骨格を有するものである請求項1または2記載のエポキシ樹脂組成物。

【化4】



（式中、Xは同一でも異なっていてもよく、1価以上の芳香族基を意味する。）

4. 「リン酸エステル化合物（D）に起因するリン原子の含有量が、エポキシ樹脂組成物中の充填剤を除いた樹脂成分に対して、0.1～5重量%である請求項1～3いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。」

5. 「充填剤（C）が、結晶性シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミニウムから選ばれた1種以上の高熱伝導性粒子を必須成分とする前記いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。」

20. 6. 「エポキシ樹脂（A）が下式（II）の構造を有するビフェニル型エポキシ成分を必須とする前記いずれかのエポキシ樹脂組成物。

【化5】

するフェノールアルキル樹脂を必須成分とする前記いずれかのエポキシ樹脂組成物。

【化6】

熱伝導率が重要である。熱伝導率とは、純粋に伝導のみにより輸送される熱量の尺度であり、Fourierの法則の式中の比例定数kで表される。

【数1】 $q = -k (dT/dz)$

q：単位時間中に単位断面積を通過する熱量

dT/dz ：温度勾配

【0011】熱伝導率を測定原理から説明すると

【数2】 $k = \alpha \rho C_p$

（ここで α は熱拡散率、 ρ は密度、 C_p は比熱である。）で算出される量である。

【0012】本発明の樹脂組成物は、その硬化物の25°C付近で測定した熱伝導率が1.2 W/m·K以上であることが必要である。その熱伝導率が低いと十分な難燃性を得ることができない。ここでいうエポキシ樹脂組成物の硬化物とは、本発明のエポキシ樹脂組成物を、たと

えば120～250℃、好ましくは150～200℃の温度で、トランス・ファ成形、インジェクション成形、注型法などの方法で成型し、必要に応じて、追加熱処理

(たとえば、150～180℃、2～16時間)を行つて、エポキシ樹脂と硬化剤との化学反応または組成物の物性が飽和状態となったものである。

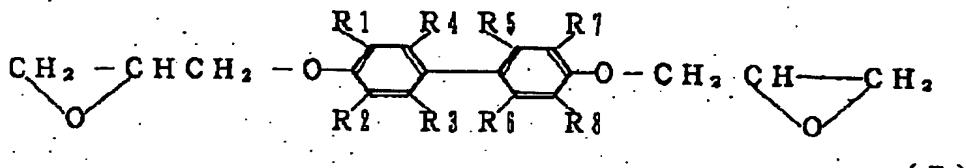
【0013】本発明におけるエポキシ樹脂(A)は分子内にエポキシ基を複数個もつものならば特に限定されず、これらの具体例としては、たとえばクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビ

10

スフェノールAやレゾルシンなどから合成される各種ノボラック型エポキシ樹脂、直鎖脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂およびハロゲン化エポキシ樹脂などが挙げられる。エポキシ樹脂(A)においては2種類以上のエポキシ樹脂を併用して含有することができる。

【0014】これらのエポキシ樹脂(A)のなかで特に本発明において好ましく使用されるものは、半田耐熱性が優れる点で、下記化学式(I)で表される骨格を有するビフェニル型エポキシ樹脂を必須成分として含有するものである。

【化7】



… (I)

(ただし式中のR1～R8は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基を示す)

さらにエポキシ樹脂(A)は上記式(I)で表される骨格を有するビフェニル骨格を有するビフェニル型エポキシ樹脂を50重量%以上、特に70重量%以上含有することが好ましい。

【0015】上記式(I)で表されるエポキシ樹脂骨格の好ましい具体例としては、

4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ビフェニル
4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル

4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラエチルビフェニル

4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラブチルビフェニル

などが挙げられ、それぞれ単独でも、または混合系で用いる場合でも十分に効果を発揮する。

【0016】本発明において、エポキシ樹脂(A)の配合量は、成形性および密着性の観点から、エポキシ樹脂組成物において、通常0.05～20重量%、さらに好ましくは2～10重量%である。エポキシ樹脂(A)の配合量が少ないと成形性や密着性が不十分になつたり、多いと硬化物の線膨張係数が大きくなり、硬化物の低応力化が困難となる傾向がある。

【0017】本発明における硬化剤(B)は、エポキシ樹脂(A)と反応して硬化させるものであれば特に限定されない。通常はフェノール性水酸基を有する化合物、

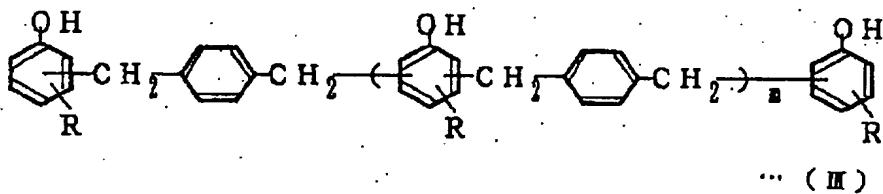
20 酸無水物を有する化合物、アミン類が使用される。これらのうち、フェノール系硬化剤、すなわちフェノール性水酸基を2個以上分子内に有する化合物の具体例としては、たとえばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ビスフェノールAやレゾルシンなどから合成される各種ノボラック樹脂、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン、ジヒドロビフェニルなどの多種多価フェノール化合物、ポリビニルフェノールが例示される。

【0018】また酸無水物を有する化合物としては、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸などが例示される。

30 【0019】またアミン類としてはメタフェニレンジアミン、ジ(アミノフェニル)メタン(通称ジアミノジフェニルメタン)、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミンなどが例示される。半導体封止用としては耐熱性、耐湿性および保存性の点から、フェノール系硬化剤が好ましく用いられ、用途によっては2種類以上の硬化剤を併用してもよい。

【0020】これらの硬化剤(B)のなかで特に本発明において好ましく使用されるものは、低吸水および半田耐熱性が優れる点で、上記化学式(VI)で示される化合物、さらに下記化学式(III)で表されるフェノールアラルキル樹脂があげられる。さらにこのフェノールアラルキル樹脂を硬化剤(B)中に50重量%以上含有することが好ましい。

【化8】



(ただし m は 0 以上の整数であり、R は水素原子または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示す。)

本発明において、硬化剤 (B) の配合量は、通常 0.5 ~ 20 重量%、好ましくは 1 ~ 10 重量% である。さらに、エポキシ樹脂 (A) と硬化剤 (B) の配合比は、機械的性質および耐温信頼性の点から (A) に対する (B) の化学当量比が 0.5 ~ 1.5、特に 0.8 ~ 1.2 の範囲にあることが好ましい。

【0021】また本発明においてエポキシ樹脂 (A) と硬化剤 (B) の硬化反応を促進するために硬化触媒を用いてもよい。硬化触媒は硬化反応を促進するものならば特に限定されず、例えば、2-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンセン-7 などの三級アミン化合物、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、テトラキス(アセチルアセト)ジルコニウム、トリ(アセチルアセト)アルミニウムなどの有機金属化合物およびトリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ(p-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィンなどの有機ホスフィン化合物があげられる。なかでも耐温性の点から、有機ホスフィン化合物が好ましく用いられる。これらの硬化触媒は、用途によっては 2 種類以上を併用してもよく、その添加量は、エポキシ樹脂 (A) 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部の範囲が好ましい。

【0022】本発明における充填剤 (C) は、非晶性シリカおよび他の無機充填剤を必須成分とする。その他の無機充填剤としては、結晶性シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、マグネシア、クレー、タルク、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、酸化アンチモン、アスペスト、ガラス綿などがあげられる。非晶性シリカを必須成分とするのは、これが線膨張係数を

低下させる効果が大きく、低応力化に有効なためである。

【0023】本発明の非晶性シリカとは、結晶性シリカと異なり、シリカの構成元素であるケイ素原子と酸素原子が規則正しく配列されておらず、結晶状態となっていないアモルファス状態のシリカである。非晶性シリカは、例えば結晶性シリカを一旦熔融した後、急冷することによって得ることができる(熔融シリカ)。

【0024】非晶性シリカは任意の製造方法で製造することができる。たとえば結晶性シリカを溶融する方法、各種原料から合成する方法などがあげられる。

【0025】本発明では組成物の硬化物の高い熱伝導性が難燃性を付与するものであるが、その熱伝導性を高めるために、非晶性シリカ以外の充填剤として、高熱伝導性の粒子(以下高熱伝導性粒子 (c) という)が一般的に配合される。このような粒子としては、結晶性シリカ、アルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化チタン、炭化チタン、ベリリア、ジルコニア、ダイアモンド等の無機単一粒子、あるいは Cu、Ag、Au、Ni、Pd、Pt、Zn、Al、Si、Fe、Mn、Cr、Mo、W、Ti、Zr、Mg 等の各種金属または 2 種以上の合金を酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、各種樹脂などの電気絶縁性被膜で被覆した複合粒子、あるいは窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化チタン等を酸化ケイ素等で被覆した複合粒子などが挙げられ、なかでも結晶性シリカやアルミナ等の無機単一粒子が好ましく用いられる。また高熱伝導性粒子 (c) としては上記の粒子を複数種併用することができる。またこれらの粒子のうち、熱伝導率が 23 ~ 100 °C の測定で、1.5 W/mK 以上のものが好ましく使用される。

【0026】本発明における充填剤 (C) 中の高熱伝導性粒子 (c) の含有量は、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物の熱伝導性を提供するものであれば、特に限定されないが、エポキシ樹脂組成物の成形時の流動性の観点から 7.5 重量% 以下、さらに好ましくは 5.0 重量% 以下、また難燃性の観点から 5 重量% 以上、さらに 1.0 重量% 以上であることが好ましい。

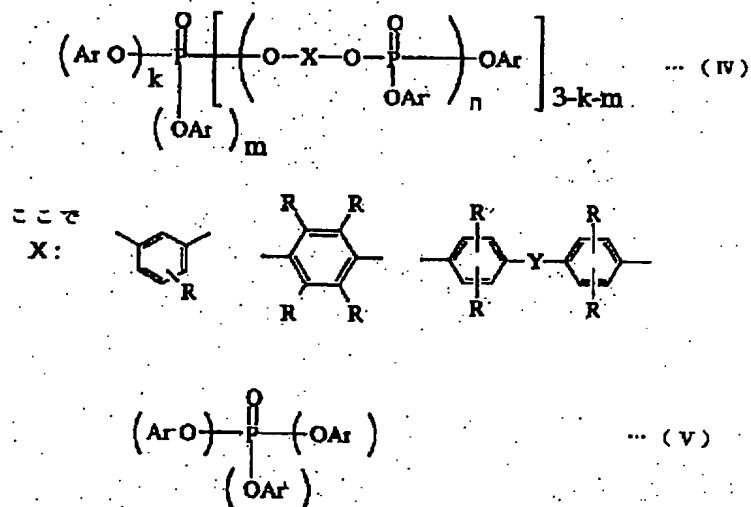
【0027】本発明における充填剤 (C) および高熱伝導性粒子 (c) の形状および粒径は特に限定されない

が、それぞれにおいて、3 μm以上40 μm以下の球状粒子を充填剤(C)中に50重量%以上含有することが流動性の点から好ましい。

【0028】本発明では平均粒子径は累積重量50%になる粒径(メジアン径)を意味する。本発明において無機質充填剤の(C)の割合は難燃性、成形性(流動性)および低応力性の点から樹脂組成物全体の75~97重量%、さらに80~96重量%さらに85~95重量%が好ましい。

【0029】本発明において、充填剤をシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤などのカップリング剤であらかじめ表面処理することが信頼性の点で好ましい。

【0030】本発明の(D)成分であるリン酸エステル化合物とは、化学構造で「P-O-R」(Rは有機基)の結合を有する化合物を言い、通常はリン原子が3価のものまたは5価のものが使用される。3価のものとしては、ホスファイト(Phosphite)化合物、ホスホナイト(Phosphonite)化合物、ホスフィナイト(Phosphinite)化合物がある。一方5価のリン原子を有するものとしては、ホスフェート(Phosphate)化合物、ホスホネート(Phosphonate)化合物、ホスフィネート(Phosphinate)化合物がある。そのうちで5価のリン原子を有するリン酸エステル化合物が保存安定性の観点から好ましく使用される。



(上記(V)において、Rは同一または相異なる水素原子または炭素数1~5のアルキル基をあらわす。Yは直接結合、アルキレン基、フェニレン基、-S-、-SO₂-、または-CO-を表す。Arは同一または相異なる芳香族基または有機基で置換された芳香族基を意味する。k、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、k+mは0以上2以下の整数である。nは0以上の整数である。)

【0035】本発明におけるリン酸エステル化合物の添

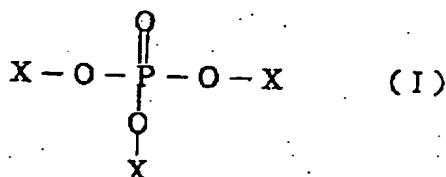
50

【0031】さらに、これらのリン酸エステル化合物のうちエステルを形成する有機基として芳香族基を有するものであることが難燃性および半田耐熱性の観点から好ましい。

【0032】このようなリン酸エステル化合物としては、トリフェニルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェノル)ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、および後に説明する化合物が例示される。

【0033】さらに下式(I)で表される骨格を含有するものであることが好ましい。

【化9】



(式中、Xは同一でも異なっていてもよく、1価以上の芳香族基を意味する。)

さらに具体的には下式(V)で示される化合物が示される。

【0034】

【化10】

加量は、難燃性、半田耐熱性および耐湿信頼性の観点から、エポキシ樹脂組成物中における無機充填剤を除く成分に対して、リン酸エステル化合物のリン原子の量が、下の量として好ましくは0.01重量%、さらに0.1重量%、上の量として10重量%さらに5重量%の順に好ましい。

【0036】またリン酸エステル化合物の分子量としては、300以上、さらに350以上、またさらに500以上のものを、リン酸エステル中に50重量%以上もつ

ものであることが、耐湿性、半田耐熱性の観点から好ましい。また本発明の組成物では、組成物中に3価のリン原子を有するリン酸エステルを配合して、組成物中での酸化によって5価のリン原子を有するリン酸エステルとしたものでも同様の効果が得られる。本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらにカーボンブラックなどの着色剤、ハイドロタルサイトなどのイオン捕捉材、シリコーンゴム、オレフィン系共重合体、変性ニトリルゴム、変性ポリブタジエンゴム、変性シリコーンオイルなどのエラストマー、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂、長鎖脂肪酸、長鎖脂肪酸の金属塩、長鎖脂肪酸のエステル、長鎖脂肪酸のアミド、パラフィンワックスなどの離型剤および有機過酸化物などの架橋剤を任意に添加することができる。

【0037】本発明においては、ハロゲン化エポキシ樹脂などのハロゲン化合物などの難燃剤、三酸化アンチモンなどの各種難燃助剤も配合できるが、半導体装置との信頼性を低下させる傾向があることから、ハロゲン原子およびアンチモン原子それぞれが、樹脂組成物に対して0.2重量%以下、0.1重量%以下、さらに0.01重量%以下、さらには実質的に配合されていないことが好ましい。

【0038】本発明のエポキシ樹脂組成物は溶融混練することが好ましく、たとえばパンパリーミキサー、ニーダー、ロール、単軸もしくは二軸の押出機およびコニーダーなどの公知の混練方法を用いて溶融混練することにより製造される。

【0039】ここで半導体装置とは、トランジスタやダイオード、抵抗、コンデンサーなどを半導体チップや基板の上に集積し配線して作った電子回路（集積回路）のことを指し、広くは本発明のエポキシ樹脂組成物により封止した電子部品を指す。そして本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体チップからなる半導体素子を封止することによって半導体装置を得ることができる。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の%は重量%を示す。

【0041】実施例 比較例

表1に示した成分を、表2に示した組成比でミキサーによりドライブレンドした。これを、ロール表面温度90 40

℃のミキシングロールを用いて5分間加熱混練後、冷却・粉碎して半導体封止用エポキシ樹脂組成物を製造した。

【0042】この樹脂組成物を用い、低圧トランスファー成形法により175℃、キュータイム2分間の条件で成形し、180℃、5時間の条件でポストキュアして下記の物性測定法により各樹脂組成物の物性を評価した。なおこのポストキュアにより、本発明でいうところの硬化物となる。

【0043】難燃性試験：5"×1/2"×1/16"の燃焼試験片を成形・ポストキュアし、UL94規格に従い難燃性を評価した。

【0044】高温信頼性：模擬素子を搭載した16pinDIP（デュアルインラインパッケージ）を封止し、半導体装置とし200℃での高温信頼性を評価し累積故障率63%になる時間を求め高温特性寿命とした。

【0045】PCBT（電圧印加下における耐温信頼性）：模擬素子を搭載した16pinDIPの半導体装置を作成し、140℃/85%RH、DC20V印加下でPCBTを評価し、累積故障率63%になる時間を求めPCBT特性寿命とした。

【0046】半田耐熱性：表面にA1蒸着した模擬素子を搭載した、チップサイズ12×12mmの160pinQFP（クアッドフラットパッケージ）を20個成形し半導体装置とし、85℃/85%RHで所定時間加温後、最高温度245℃のIRリフロー炉で加熱処理し、外部クラックの発生数を調べた。

【0047】熱伝導率：成形した後、さらにポストキュアした硬化物を用い、以下の式を用いて熱伝導率kを算出した。

$$k = \alpha \rho C_p$$

（ここで α は熱拡散率、 ρ は密度、 C_p は比熱である。）

（熱拡散率は真空理工製、TC-7000を用いてレーザーフラッシュ法で25℃で測定。比熱はパーキンエルマー製DSC-2を用いて試料30~50mgを25℃で、乾燥室素気流下で測定。密度はアルキメデス法で測定。）

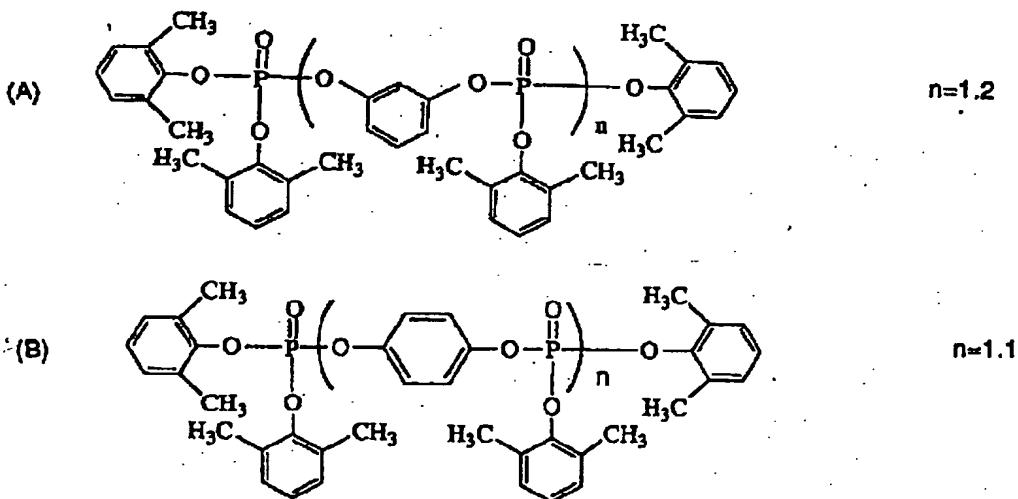
【表1】

名称	内容	添加量 (wt%)
エポキシ樹脂	I エポキシ当量 200 のオルソクレゾールノボラック樹脂	*
	II 4, 4'-ビス (2-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル	*
硬化剤	I 水酸基当量 107 のフェノールノボラック樹脂	*
	II 水酸基当量 168 のフェノールアラルキル樹脂	*
充填剤	I 平均粒径 20 μm の非晶性シリカ、熱伝導率 1.4W/mK	*
	II 平均粒径 18 μm の結晶性シリカ、熱伝導率 8.3W/mK	*
	III 平均粒径 16 μm の α -アルミニウム、熱伝導率 37W/mK	*
	IV 平均粒径 18 μm の窒化アルミニウム、熱伝導率 30W/mK	*
	V 平均粒径 25 μm の窒化ケイ素、熱伝導率 11W/mK	*
難燃剤	I 下式 A に示されたリン酸エステル化合物	*
	II 下式 B に示されたリン酸エステル化合物	*
	III エポキシ当量 400、臭素含有量 5.0 wt% のプロム化ビスフェノール A 型樹脂	*
難燃助剤	三酸化アンチモン	*
硬化促進剤	トリフェニルfosfin	0.1
シランカップリング剤	γ -アミノプロピルトリメトキシシラン	1.0
着色剤	カーボンブラック	0.2
離型剤	モンタン酸エステルワックス	0.3

*表 2 に記載。

【化 11】

20



【0048】

【表 2】

表2

	エポキシ樹脂 添加量(wt%)		硬化剤 添加量(wt%)		充填剤添加量(C)(wt%)					割合 (c/C)	難燃剤添加量 (wt%)			難燃助剤 添加量 (wt%)	
	非晶性 シリカ		高熱伝導性粒子(c)					合計	I	II	III	IV	V		
	I	II	I	II	I	II	III								
実施例1	5.1	5.1	0	8.7	40	35	0	0	0	75	0.47	4.5	0	0	0
実施例2	0	10.9	0	9.5	40	30	7	0	0	77	0.48	1	0	0	0
実施例3	0	11.6	3.9	3.9	7	70	0	0	0	77	0.91	2	0	0	0
実施例4	12.6	0	6.8	0	67	0	0	10	0	77	0.13	1.5	0.5	0	0
実施例5	0	2.6	0.9	0.9	68	20	0	5	0	93	0.27	1	0	0	0
実施例6	0	2.6	0	2.3	75	13	0	0	5	93	0.19	0	0.5	0	0
実施例7	0	1.6	0	1.3	55	40	0	0	0	95	0.42	0.5	0	0	0
実施例8	0	1.7	0	1.5	90	0	0	0	5	95	0.05	0.2	0	0	0
実施例9	0	4.6	0	2.5	76	15	0	0	0	91	0.16	0.3	0	0	0
実施例10	0	4.6	0	2.5	80	0	11	0	0	91	0.12	0.3	0	0	0
比較例1	0	12.0	0	10.4	37	35	0	0	0	72	0.49	4	0	0	0
比較例2	0	0.4	0	0.4	47.5	50	0	0	0	97.5	0.51	0.1	0	0	0
比較例3	0	1.6	0	1.3	80	10	0	0	0	90	0.11	5.5	0	0	0
比較例4	0	4.5	0	3.9	80	0	10	0	0	90	0.11	0	0	0	0
比較例5	0	4.5	0	3.6	90	0	0	0	0	90	0	0.3	0	0	0
比較例6	0	4.3	0	3.8	0	90	0	0	0	90	1	0.3	0	0	0
比較例7	0	4.2	0	3.6	90	0	0	0	0	90	0	0	0	0.3	0.3

【0049】

【表3】

表3

	熱伝導率 (W/mK)	難燃性 (UL94)	高温 信頼性 特性寿命 (h)	P C B T	半田 耐熱性 外部クラック 発生数
実施例1	1.8	V-O	>600	180	3/20
実施例2	2.7	V-O	>600	>200	2/20
実施例3	3.2	V-O	>600	>200	0/20
実施例4	2.6	V-O	>600	>200	0/20
実施例5	2.5	V-O	>600	>200	0/20
実施例6	1.7	V-O	>600	>200	0/20
実施例7	2.4	V-O	>600	>200	0/20
実施例8	1.3	V-O	>600	>200	0/20
実施例9	1.5	V-O	>600	>200	0/20
実施例10	2.4	V-O	>600	>200	0/20
比較例1	2.0	V-out	>600	>200	20/20
比較例2	2.7		成形不能		
比較例3	1.3	V-1	>600	90	4/20
比較例4	2.3	V-1	>600	>200	0/20
比較例5	1.0	V-1	>600	>200	2/20
比較例6	4.0		成形不能		
比較例7	1.0	V-O	120	170	2/20

【0050】表3に結果を示す。表3に見られるように、本発明のエポキシ樹脂組成物（実施例1～10）は、難燃性、電圧印加下における耐温信頼性（P C B T）、高温信頼性、半田耐熱性に優れている。

【0051】これに対して、熱伝導率が高いものの充填剤（C）の含有量が75重量%未満である比較例1は、難燃性および半田耐熱性に劣る。

【0052】リン酸エステル化合物（D）を含有しない比較例3は、難燃性に劣る。

【0053】硬化物の熱伝導率が低い比較例5は、難燃性に劣る。

【0054】ハロゲン系難燃剤および酸化アンチモンである難燃助剤を含有する比較例7は、高温信頼性が劣る。

【0055】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物によれば、

難燃性に優れ、さらに高温信頼性、耐湿信頼性および半
導体装置が得られる。

フロントページの続き(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 K 3/36

C 0 8 K 3/36

5/521

5/521

H 0 1 L 23/29

H 0 1 L 23/30

R

23/31